

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-502819

(43) 公表日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 317/22

C 0 7 C 317/22

C 0 7 D 207/36

C 0 7 D 207/36

C 0 8 L 83/08

C 0 8 L 83/08

83/14

83/14

101/02

101/02

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-528648
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 3月15日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 9月16日
 (86) 国際出願番号 PCT/US96/03984
 (87) 国際公開番号 WO96/29753
 (87) 国際公開日 平成8年(1996) 9月26日
 (31) 優先権主張番号 08/406, 293
 (32) 優先日 1995年3月17日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, FI, JP, KP, KR, MX, NO, RU, SG, UA, VN

(71) 出願人 モルテック コーポレイション
 アメリカ合衆国 アリゾナ 85747-9108,
 ツーソン, エス. リタ ロード 9000, ビ
 ルディング 061
 (71) 出願人 アソシエイテッド ユニバーシティーズ,
 インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ワシントン ディー. シ
 ー. 20036, エヌダブリュー, スイート
 730, 16ディーエイチ ストリート 1400
 (74) 代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高度に解離した金属イオン塩を含有する電解質材料

(57) 【要約】

本発明は、1次電池および2次電池の両方、光電気化学的電解槽およびエレクトロクロミックディスプレイを備える、電気化学的デバイスを製造するための電解質に使用され得る、金属イオン塩に関する。この塩は、低い解離エネルギーを有し、そして適切なポリマー中に溶解してポリマー製固体電解質を生成し得るか、または非プロトン性極性液体溶媒中に溶解して液体電解質を生成し得る。この塩のアニオンは、ポリマー骨格に共有結合して排他的カチオン伝導度を有するポリマー製固体電解質を生成し得る。

【特許請求の範囲】

1. アニオンおよび1つまたはそれ以上の金属カチオンを含む金属イオン塩であって、

該アニオンが芳香族π電子系を含む単核または融合芳香族部分を含み、

式SO₂CF₃の1つまたはそれ以上の電子求引性基が、該芳香族部分に共有結合し、

該アニオンが1つまたはそれ以上の金属カチオンと塩を形成し得る1つまたはそれ以上のアニオン性基を含み、該1つまたはそれ以上のアニオン性基が以下からなる群から選択され、

該芳香族部分に共有結合する、O⁻基、

該芳香族部分に共有結合する、NH⁻基、および

該芳香族部分の1部である、N⁻基、

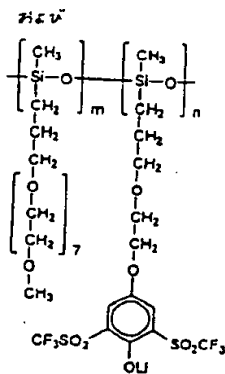
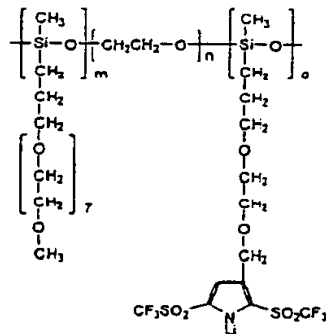
該1つまたはそれ以上のアニオン性基が、該芳香族π電子系を介して該1つまたはそれ以上の電子求引性基と共役する、金属イオン塩、

2. 前記アニオンが、-SO₂-により前記単核または融合芳香族部分に結合した第2の単核または融合芳香族部分をさらに含む、請求項1に記載の金属イオン塩、

3. 前記アニオンが、SO₂CF₃-置換フェノール、ヒドロキシビフェノール、アニリン、ピロール、ヒドロキシナフタレン、ヒドロキシアントラセン、ヒドロキシフェナントレン、ヒドロキシフェナントリン、ヒドロキシフェナジン、または-SO₂-基により共に結合したこれらの任意の組み合わせである、請求項1に記載の金属イオン塩、

4. 前記1つまたはそれ以上の金属カチオンが、アルカリカチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、および希土類金属カチオンからなる群から選択される、請求項1に記載の金属イオン塩、

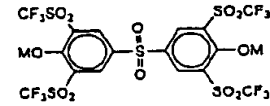
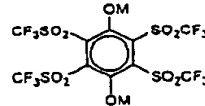
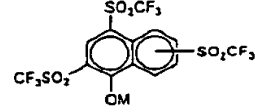
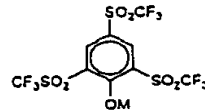
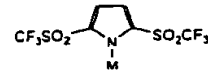
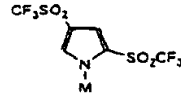
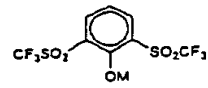
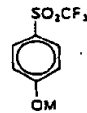
5. 前記塩が、以下の式（ここで、Mは、Li、Na、またはKである）を有する塩から選択される、請求項1に記載の金属イオン塩、



10. 正電極、負電極および液体電解質を備える、電気化学的電解槽であって、

該液体電解質が、請求項1～5のいずれか1つに記載の非プロトン性極性溶媒および金属イオン塩を含む、電気化学的電解槽、

11. 前記非プロトン性極性溶媒が、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、ブチロラ



6. 請求項1～5のいずれか1つに記載の金属イオン塩のアニオンが共有結合する、可換性のあるポリマー骨格を含む高分子電解質、

7. 前記ポリマー骨格が、ポリシロキサン、ポリホスファゼン、ポリエーテル、およびポリシロキサンとポリエーテルとのコポリマーからなる群から選択される、請求項6に記載の高分子電解質、

8. 前記ポリマー骨格がポリシロキサンである、請求項6に記載の高分子電解質、

9. 前記高分子電解質が以下の式（ここで、a、m、およびnは正の整数である）を有する高分子電解質から選択される、請求項6に記載の高分子電解質、

クトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、スルホラン、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルホルメート、およびエチルホルメートからなる群から選択される、請求項10に記載の電気化学的電解槽、

12. 前記金属カチオンが、リチウムイオンである、請求項10に記載の電気化学的電解槽、

13. 正電極、負電極、および高分子電解質を備える、電気化学的電解槽であって、

該高分子電解質が、請求項1～5のいずれか1つに記載の金属イオン塩のアニオンが共有結合する、可換性のポリマー骨格を有する、電気化学的電解槽、

14. 前記金属カチオンがリチウムイオンである、請求項13に記載の電気化学的電解槽、

15. 前記高分子電解質が溶媒を含まない、請求項13に記載の電気化学的電解槽、

【発明の詳細な説明】

高度に解離した金属イオン塩を含有する電解質材料

本発明は、米国エネルギー省とAssociated Universities, Inc. との間における契約番号DE-AC02-76CH00016に基づき、政府の支持を得て為された。政府は、本発明に一定の権利を有する。

本願は、1994年2月4日出願された出願番号08/192,001号（本明細書中で参考として援用される）に対して優先権を主張する。

発明の背景

本発明は、電気化学デバイス（1次電池および2次電池の両方、光電気化学的電解槽およびエレクトロクロミックディスプレイを備える）を製造するための電解質に使用され得る金属イオン塩に関する。この塩は、低い解離エネルギーを有し、そして適切なポリマー中に溶解してポリマー-固体電解質を生成し得るか、または非プロトン性極性液体溶媒中に溶解して液体電解質を生成し得る。この塩のアニオンは、ポリマー骨格に共有結合して排他的カチオン伝導度(exclusive cationic conductivity)を有するポリマー-固体電解質を生成し得る。

電解質のイオン伝導度は、アニオンおよびカチオンの解離能に関する。低いレベルのイオン解離は、広域のイオン対形成(extensive ion pairing)、およびイオンクラスター形成(ion clustering)および低伝導度をもたらす。この効果は、ポリマー-固体電解質において最も顕著である。なぜなら、ポリマーは、液体有機電解質を製造するために代表的に使用される非プロトン性極性液体溶媒より、低い誘電率、および低いイオン複合化度(ion complexation)を有するからである。

イオン解離を促進することに加えて、電解質は、高度の熱的、化学的および電気化学的安定性を有さなければならない。

電気化学デバイスのための電解質を製造するために使用されてきたリチウム塩は、一般的に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 および LiSO_2CF_3 から選択された。

これらの塩の多くは、不安定であるか、または比較的低い伝導度を有するポリマー-固体電解質を生ずる。

米国特許第3,162,177号および同第4,505,997号は、構造 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のリチウム塩は、一般的に LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 および LiSO_2CF_3 から選択された。

ある）の合成により達成される。電子求引性基の効果は、アニオンおよびカチオンの分離を促進する、高度に非局在化したアニオン電荷を提供することである。 SO_2CF_3 基の芳香族部分に対する共有結合のための可能な方法は、Stevensonらの米国特許第2,938,042号およびStahlyの同第4,837,327号に開示された。

活性官能基（ビニル、ハロゲン、アミノおよびその他）を含有する芳香族アニオンは、広範囲の種々のポリマー骨格およびポリマー-前駆体に共有結合して排他的カチオン伝導度を有する高分子電解質を生成し得る。1つの好ましい実施態様では、ポリマー骨格は、塩解離を生ずるリチウムイオンの複合化のためのオリゴ（エチレンオキシド）側鎖を有するポリシロキサンからなる。

図面の簡単な説明

図1は、グラッシーカーボン作用電極を有する炭酸プロピレン中の $\text{Li}[\text{ピロール}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ (A) および $\text{Li}[\text{フェノール}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ (B) のサイクリックボルタングラムを示す。走査速度は、50mV/秒であった。

図2は、オリゴ（エチレンオキシド）側鎖を有する分枝ポリシロキサンにおける $\text{Li}[\text{フェノール}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ からなるポリマー-固体電解質に対する温度の関数としての伝導度を示す。

発明の詳細な説明

本発明の金属イオン塩は、塩形成し得る式 SO_2CF_3 の1つまたはそれ以上の電子求引性基および1つまたはそれ以上のヒドロキシ基、アミノ基またはイミノ基に共有結合し、そして芳香族 π 電子系を介して SO_2CF_3 と共役した単核または融合芳香族部分に基づく。このように共役したイオン化ヒドロキシ基、アミノ基、またはイミノ基のアニオン電荷は、芳香族部分の全 π 電子構造にわ

たって非局在化される。この非局在化の効果は、塩の低格子エネルギーに対する手がかりであり、そしてアニオンからのカチオンの解離を促進する。特に、アニオン電荷の非局在化特性は、高イオン伝導度を生ずるリチウム塩の解離の促進を結果として生じる。いくつかの代表的な金属イオン塩の例の化学構造は、以下に示される（ここで、Mは、Li、Na、Kのような金属イオンである）。

ムイミド塩の新しいクラスを。非局在化されたアニオン電荷は、液体およびポリマー-固体媒体の両方において高いイオン伝導度をもたらすイオン対の解離を促進する。L.A. Dominy in Extended Abstracts of the Annual Automotive Technology Development Contractors' Coordination Meeting, Vol. 2, Dearborn, Michigan, November 2-5, 1992は、イミド塩と類似の特性を備えた成分 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ を有するメチドアナログリチウム塩(methide analogue lithium salt)に記載する。

上記の塩の中には、ポリマー骨格に共有結合して排他的カチオン伝導度を有するポリマー-固体電解質を生成し得るものはない。排他的カチオン伝導度は、対向して移動するアニオン電荷により生成される有害な対向電圧が、これにより排除されるので、電気化学デバイス（例えば、電池）における電解質に有益である。これは、デバイスの高電流および高電圧をもたらす。上記イミド塩およびメチド塩とは対照的に、本発明のリチウム塩は、ポリマー骨格への共有結合を可能にする。

発明の要旨

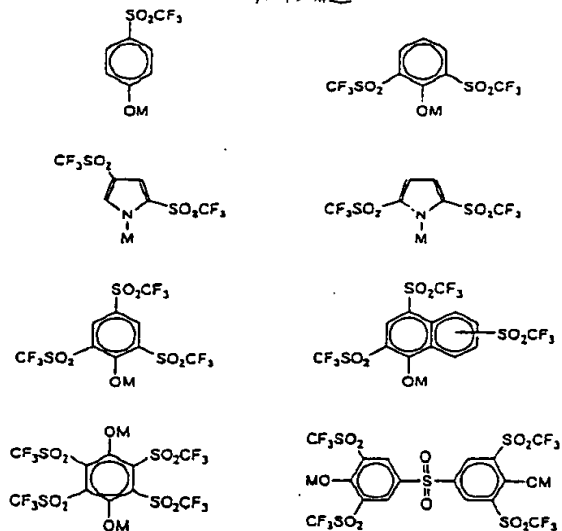
ポリマー-固体電解質（例えば、2次リチウム電池）を用いる用途において、アニオン移動を全く有さないことが好ましいことは明らかである。対向して移動するアニオンは、電解槽の分極および電力出力の減少をもたらす。従って、本発明の第1の目的は、排他的カチオン伝導度を有する高分子電解質を生成するために、ポリマー骨格に対してアニオンの共有結合を可能にするリチウム塩のクラスを提供することである。

本発明の他の目的は、比較的広域のポリマー-固体電解質のクラス（2次固体状態電池に組み込まれる場合、低い分極および高い電力出力をもたらす）を提供することである。

さらに他の目的は、容易に溶解性で、熱的、化学的および電気化学的に安定である低格子エネルギーリチウム塩のクラスを提供することである。

本発明のこれらおよび他の目的は、金属イオン塩（ここで、アニオンは、共有結合した式 SO_2CF_3 の1つまたはそれ以上の電子求引性基を有する芳香族部分で

アニオン構造



ピロールアニオンは、好ましくは2,5-および3,5-置換ピロールである。置換フェノールは、好ましくは2,6-および2,4,6-置換フェノールである。リチウム塩は、水酸化リチウムとの中和により生成する。他のリチウム化合物（例えば、リチウム-1-ブトキサイド）もまた使用され得る。

本発明のリチウム塩の電気化学安定性のウインドー(window)は、サイクリックボルタンメトリーを用いて炭酸プロピレン中で測定された。グラッシーカーボン作用電極およびリチウム参照電極が使用された。Li-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ピロール(A)およびLi-2,4,6-トリス(トリフルオロメチルスルホニル)フェノール(B)のサイクリックボルタングラムが図1に示される。走査速度は、50mV/秒であった。サイクリックボルタングラムは、電気化学的に安定であるウインドーがリチウムに対し、2次リチウム電池の用途に適切である5ボルトに近い

2次リチウム電池に適切な高伝導度の電解質を生成するために、リチウム塩は、非プロトン性極性液体溶液中に溶解され得、これは、炭酸プロピレンまたは炭酸エチレン、ブチロラクトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、スルホラン、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ならびにメチルホルメートおよびエチルホルメートから選択される。

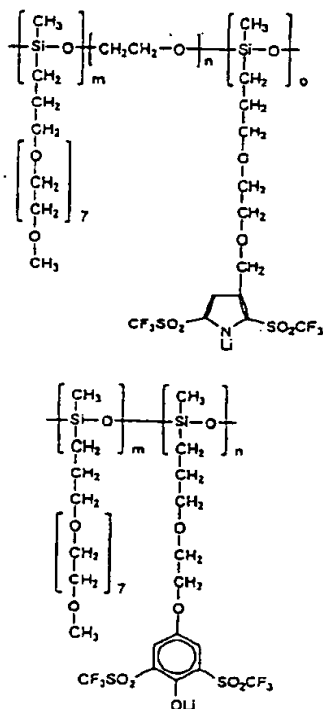
リチウム塩の伝導度は、解離の程度を比較するためにTHF中で測定された。種々のリチウム塩の0.1M THF溶液の伝導度を表1に掲げる。三置換フェノレートは、その広範なアニオン電荷の非局在化に起因して予期される最も高い伝導度を示した。表1は、本発明の塩が、2次リチウム電池について以前研究されたリチウム塩より高い伝導度を提供し、その一方同時にポリマー骨格に共有結合し得ることを示す。

表1 1M THF中のリチウム塩の伝導度

| 塩 | 25℃における伝導度 (S/cm) |
|---|----------------------|
| LiCF ₃ SO ₃ | 2.9×10 ⁻⁴ |
| LiN(SO ₂ CF ₃) ₂ | 6.4×10 ⁻⁴ |
| LiClO ₄ | 1.7×10 ⁻⁴ |
| Li[フェノール(SO ₂ CF ₃)] | 4.5×10 ⁻⁴ |
| Li[フェノール(SO ₂ CF ₃) ₂] | 1.1×10 ⁻³ |
| Li[ピロール(SO ₂ CF ₃) ₂] | 9.4×10 ⁻⁴ |

図2は、オリゴ(エチレンオキシド)側鎖を有する分枝ポリシロキサンにおけるLi[フェノール(SO₂CF₃)]に対して、25℃と100℃との間の温度の関数としての伝導度を示す。ポリマー製電解質を、THF溶液からキャストし、そして24時間60℃にて減圧下で乾燥した。リチウムに対する酸量比は、20:1であった。伝導度は、インピーダンス分光法を用いて測定した。伝導度は、LiSO₂CF₃塩を有する対応ポリマー製電解質よりほぼ10倍高いファクターであり、アニオン電荷の非局在

ポリマーに組み入れたアニオン



上記に示されるポリマー系は、例示を意図しており、本発明により意図される系のタイプを限定すると解釈されるべきでない。

本発明のリチウム塩が調製される方法は、以下の例示的な実施例に対する参照により、より充分に理解され得る。

化により電荷分離の増強が示

本発明の高分子電解質は、活性官能基を含むアニオン性部分をポリマー骨格に直接結合させ、次いでフェノール性OH、ピロールNH、またはアニリンNH₂におけるプロトンにリチウムと交換することにより、調製され得る。1つの改変例では、高分子電解質は、まず、このようなフェノール、ピロール、またはアニリン化合物をポリマー前駆体と反応させ、続いて改変された前駆体を重合し、続いてOHまたはNHをO⁻Li⁺およびN⁻Li⁺へ変換することにより調製され得る。

-50℃~-150℃の範囲のガラス転移温度を有するポリマーが好ましい。低いガラス転移温度は、高イオン伝導度に必要なポリマーの局所的なセグメント運動を可能とする。ポリシロキサンおよびポリホスファゼンから選択されるポリマーが最も好ましく、これらは、-110℃より低いガラス転移温度を有する。他の有用なポリマー骨格は、ポリ(エチレンオキシド)およびシロ

キサン-アルキレンオキシドコポリマーである。可溶性の骨格および低いガラス転移温度を有するとして特徴付けられる適切なポリマー系は、以下に示される構造式により例示される。

実施例

実施例1 p-トリフルオロメチルチオフェノール(1)の調製

30mlの無水クロロホルム中の7.33gのフェノールおよび1gのピリジンを、ドライアイス浴で冷却し、続いて、15mlのクロロホルム中、11.7gのトリフルオロメタンスルフェニルクロリドの一部を添加した。完了後、黄色溶液を一晩室温にて攪拌した。次いで、反応混合物を水で洗浄し、かつ塩酸で希釈した。溶液をエバポレートした後、残渣を減圧下で蒸留した。固分を66℃/2mm~67℃/2mmにて回収した。収量は、6gであった。NMR: (CDCl₃)、 δ 7.25(フェニル環のABパターン) ppm, IR(正味): 3366.4, 1585.8, 1496.8, 1446.3, 1258.7, 1117.8, 833.9, 755.5 cm⁻¹。

実施例2 p-トリフルオロメチルスルホニルフェノール(2)の調製

実施例1の化合物(1) (4mlの水酢酸中の3.8g)を5.4gの10%過酸化水素とともに7時間還流した。次いで、溶液をエバポレートし、そして残渣をKugelrohrで蒸留し、そして沸点は140℃/0.1mmであった。次いで溶液を冷却し、そして結晶を液体中で形成させた。結晶が固体である場合、融点は108℃~110℃であった。NMR: (CDCl₃)、 δ 7.5(ABパターン) ppm, IR(KBr): 3440.4, 1587.6, 1501.8, 1441.7, 1347.2, 1295.7, 1192.3, 1116.3, 1058.5, 821.8, 746.7 cm⁻¹。

実施例3 リチウムp-トリフルオロメチルスルホニルフェノエート(3)の調製

実施例2の化合物(2) (無水メタノール中)を当量の水酸化リチウムで中和した。次いで、溶液を除去し、そして残渣を少量の無水THFに溶解した。エーテルを続いて添加し、そして溶液を冷蔵庫中に貯蔵した。沈殿した結晶を濾過し、

そしてエーテルで洗浄した。

実施例4 2,4,6-トリス(トリフルオロメチルチオ)フェノール(4)の調製

32.5gの濃縮したトリフルオロメチルスルフェニルクロリドをドライアイス浴において耐圧瓶に入れた。60mlの冷却クロロホルムを室温下で添加し、続いて16gのピリジン中の3.6gのフェノールおよび0.8gの鉄粉末を添加した。混合物を室温にて2日間閉鎖において攪拌した。次いで、溶液を水で洗浄し、そして塩酸で希釈した。溶液を除去した後、粗生成物をカラムで蒸留した。収量は、10gであ

った。沸点は、51°C/0.1mmであった。NMR(CDCl₃) : δ 1.3(s) ppm。

実施例5 2,4,6-トリス(トリフルオロメチルスルホニル)フェノール(3)の調製

実施例2と同様の酸化法を用いた。希固体生成物を熱ベンゼンで抽出した。針状結晶(融点: 170°C~171°C)を得た。収量は62%であった。NMR(CDCl₃) : δ 1.9(s) ppm。IR(KBr) : 3418.1, 1626.5, 1427.6, 1356.8, 1212.2, 1160, 1094.7, 866.6, 782.5 cm⁻¹。

実施例6 2,4-および2,5-ビス(トリフルオロメチルチオ)ピロール(それぞれ、6および7)の調製

方法A: 24gの還流した塩化トリフルオロメタンスルフェニルクロリドをドライアイス中の耐圧瓶に入れ、そして10mlの無水エーテルおよび1mlのトリフルオロメタンスルホン酸中の2.34gのピロールを添加した。4時間攪拌後、反応混合物をドライアイス浴から取り出し、そして混合物を室温にて5日間反応させた。次いで、混合物を水および希釈した炭酸ナトリウムで洗浄した。カラムを用いた減圧蒸留によりエーテルを除去した後、2,5-ビス(トリフルオロメチルチオ)ピロール(6)(沸点: 58°C/12mm)を回収した。そして2,4-ビス(トリフルオロメチルチオ)ピロール(7)(沸点: 75°C/12mm)を得た。収率は、それぞれ21%および28%であった。NMR(CDCl₃) : 化合物6 : δ 6.7(d) ppm。化合物7 : δ 6.9(s, 1H), 7.3(s, 1H) ppm。IR(正味) : 化合物6 : 3468.8, 3138.6, 1609.6, 1522, 1397.4, 1109.7, 1043.5, 936.2, 788.5, 755.7 cm⁻¹。化

合物7 : 3471.2, 3137, 1609.6, 1532, 1415.3, 1106.9, 950.7, 832.5, 755.7 cm⁻¹。

方法B: 25gのトリフルオロメタンスルフェニルクロリドをドライアイス中の耐圧瓶中で還流し、そして40mlの無水クロロホルム中の2.34gのピロール、12.1gのピリジン、および0.8gの鉄粉を添加した。次いで、混合物を室温にて3日間攪拌した。次いでそれを濾過して不溶性物質を除去した。混合物を水、希塩酸そして水でさらに洗浄した。溶媒をエバポレーションした後、残渣を減圧下で蒸留し、4.2gの2,5-ビス(トリフルオロメチルチオ)ピロールおよび1.5gの2,4-ビス(トリフルオロメチルチオ)ピロールを得た。全収率は、42%であった。

酸化リチウムを用いて中和した。次いで、溶媒を除去し、そして残渣をエーテルおよびベンゼンで洗浄し、白色固体を得た。

実施例12 フェノレート(12)およびPEO鎖(13)でグラフトしたシロキサンポリマーの調製

0.3gのポリメチルヒドロシロキサン、0.63gの化合物(12)および1.31gのヘプタエチレングリコールアリルメチルエーテルを20mlの無水THF中で混合した。クロロ白金酸溶液を数滴添加し、そして溶液を60°Cにて24時間加熱した。混合物を脱色させた後、溶媒を除去して、所望の生成物を得た。

本発明の特定の実施態様が記載されるが、勿論本発明がこれらに限定されず、かつ多くの自明のそれらの改変および変更がなされ得、そしてこのような改変および変更が満足の請求の範囲の範囲内にあることを意図することが理解される。

実施例7 2,4-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ピロール(8)の調製

トリス(トリフルオロメチルスルホニル)フェノール(実施例4)の合成と同様の手順を使用した。溶媒の除去後、残渣をクロロホルムから再結晶させてプレート状の結晶(融点: 124°C~126°C)を得た。NMR(4-アセトン) : δ 7.75(s, 1H)。IR(KBr) : 3296.8, 3134.2, 3048.1, 2963.6, 1528.5, 1445, 1361.6, 1205.9, 1124, 1064.5, 949.4, 852.2, 713.7 cm⁻¹。

実施例8 2,5-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ピロール(9)の調製

実施例7と同様の手順を使用した。反応完了後、混合物を一晩冷蔵庫中に貯蔵した。得られた針状結晶を水で洗浄した。融点は、146°C~147°Cであった。NMR(4-アセトン) : δ 7.3(s) ppm。IR(KBr) : 3278.7, 3138.6, 3050, 2950, 2870, 1517, 1382.7, 1204.3, 1140.2, 1085.9, 937.5, 803.5, 769.1 cm⁻¹。

実施例9 2,6-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)-4-(4-プロモブチル)-フェノール(10)の調製

化合物(5)と同様の方法を使用し、フェノールの代わりに4-(4-プロモブチル)-フェノール(10)から出発した。溶媒除去後、無色の液体を得た。NMR(CDCl₃) : δ 1.4(m, 4H), 2.8(t, 2H), 3.5(t, 2H), 7.2(s, 1H), 8.1(s, 2H) ppm。

実施例10 2,6-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)-4-(3-ブテニル)-フェノール(11)の調製

24.6gのカリウムt-ブトキシドを窒素下、200mlの無水THF中に溶解した。溶液をドライアイス浴で冷却し、内温を-30°Cに保った。20mlのTHF中の4.9gの化合物(10)を溶液中に滴下し、そして混合物を1時間攪拌し、続いて室温まで加熱した。次いで、反応混合物を氷に注ぎ、希塩酸で酸性化し、そしてエーテルで抽出した。洗浄、乾燥、および溶媒除去後、3.5gの液体生成物を回収した。NMR(CDCl₃) : δ 2.8(m, 2H), 3.5(t, 2H), 4.7-5.0(m, 2H), 5.5-6.2(m, 1H), 7.2(s, 1H), 8.1(s, 2H) ppm。

実施例11 2,6-ビス(トリフルオロメチルスルホニル)-4-(3-ブテニル)-フェノレート(12)の調製

4.1gの化合物(11)を20mlの無水メタノール中に溶解し、そして溶液を当量の水

【図1】

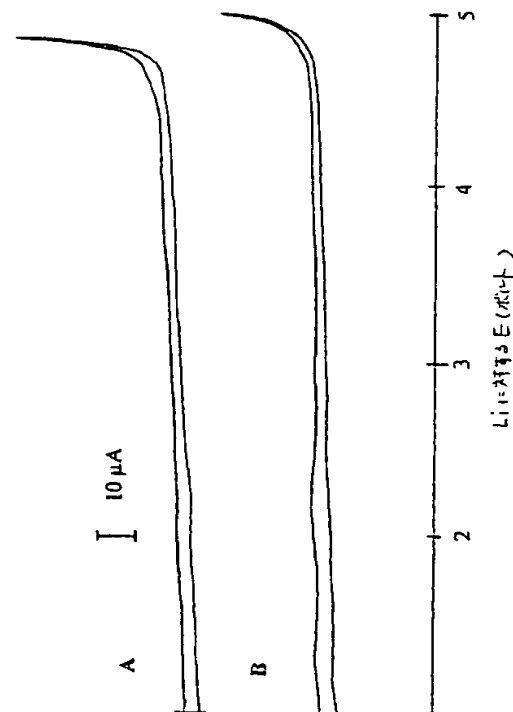


Figure 1

【図2】

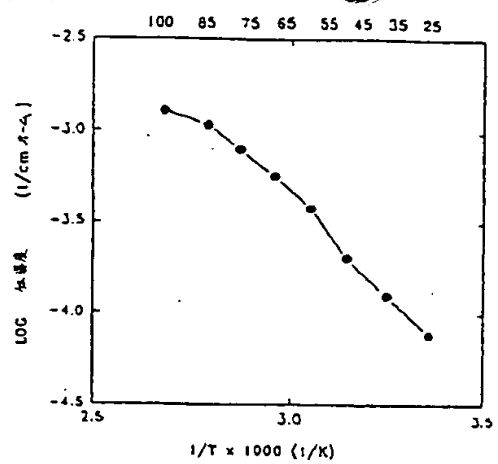


Figure 2

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 6 | 識別記号 | F I | |
|-----------------|-----------------------|---------|---------|
| H 0 1 B | 1/12 | H 0 1 B | 1/12 Z |
| H 0 1 M | 10/40 | H 0 1 M | 10/40 B |
| // C 0 7 C | 323/20 | C 0 7 C | 323/20 |
| C 0 7 F | 1/02 | C 0 7 F | 1/02 |
| | 7/18 | | 7/18 Y |
| (72) 発明者 | リー, ハンススイ | | |
| | アメリカ合衆国 ニューヨーク 11733, | | |
| | イースト シターケット, ビレット ドラ | | |
| | イブ 5 | | |
| (72) 発明者 | ジェン, リン | | |
| | アメリカ合衆国 ニューヨーク 11727, | | |
| | コラム, ポイント サークル サウス 16 | | |
| (72) 発明者 | スコティム, タージェ | | |
| | アメリカ合衆国 ニューヨーク 11786, | | |
| | ショアハム, ウッドビル ロード 72 | | |

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US96/03984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : H01M 10/40

US CL : 429/198; 252/62.2; 568/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 429/192, 198; 252/62.2; 568/25, 28, 30; 564/305

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | US, A, 5,162,177 (ARMAND ET AL) 10 November 1992, col. 1, lines 18-45. | 1-20 |
| A | US, A, 4,505,997 (ARMAND ET AL) 19 March 1985, col. 1, lines 49-66. | 1-20 |
| A | US, A, 2,938,042 (STEVENSON ET AL) 24 May 1960, col. 1, lines 17-32 | 1-3 |
| A | US, A, 4,837,327 (STAHL) 06 January 1989, col. 1, lines 35-42. | 1-3 |
| A | US, A, 3,689,567 (SHEN ET AL) 05 September 1972, col. 1, lines 17-42. | 1-3 |
| A | US, A, 4,068,046 (EUSTACE ET AL) 10 January 1978, col. 4, line 25-col. 6, line 14. | 1-20 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

| | | |
|---|-----|--|
| * Special categories of cited documents: | * T | later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| * A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | * X | documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| * E earlier document published on or after the international filing date | * Y | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| * L document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | * A | document member of the same patent family |
| * O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | |
| * P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |

Date of the actual completion of the international search

29 MAY 1996

Date of mailing of the international search report

24 JUL 1996

 Name and mailing address of the ISA/US
 Commissioner of Patents and Trademarks
 Box PCT
 Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

for Stephen J. Kalafut

Telephone No. (703) 305-0433

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/03984

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US, A, 5,350,646 (ARMAND ET AL) 27 September 1994, col. 1, line 54-col. 2, line 12. | 1-20 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet)(July 1992)*